



## ABSTRACT / ZUSAMMENFASSUNG / ABREGE

02004642.1

An apparatus for generating hydrogen gas in which hydrogen gas of a high purity is supplied to a hydrogen-utilizing device by using a decahydronaphthalene/naphthalene reaction. The apparatus includes a storage tank (10) in which decahydronaphthalene is stored as a crude fuel, a reaction tank (20) which has a catalyst and a heater (22) for heating the catalyst and which causes dehydrogenation of decahydronaphthalene supplied from the storage tank to the heated catalyst, and a separation tank (30) in which hydrogen-rich gas is separated out from naphthalene and hydrogen gas supplied from the reaction tank by using a hydrogen separation film and from which the separated hydrogen gas is discharged.

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001110437  
PUBLICATION DATE : 20-04-01

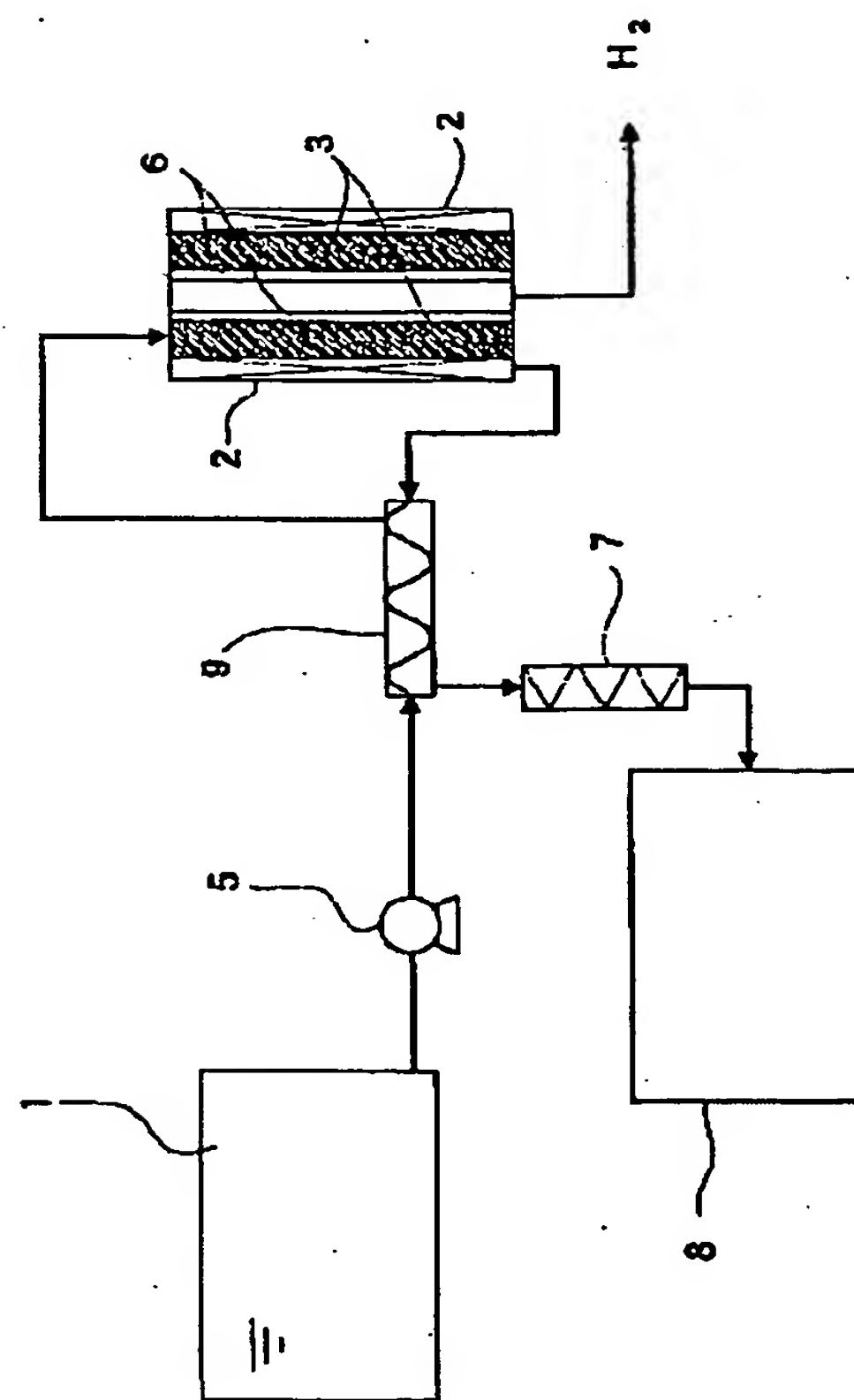
APPLICATION DATE : 12-10-99  
APPLICATION NUMBER : 11290244

APPLICANT : ICHIKAWA MASARU;

INVENTOR : FUKUOKA ATSUSHI;

INT.CL. : H01M 8/06 C01B 3/22 H01M 8/10

TITLE : HYDROGEN FUEL SUPPLY SYSTEM  
FOR FUEL CELL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen fuel supply system for a fuel cell and a supplying method of hydrogen fuel, where a material of fuel cell is liquid hydrogenated aromatic compound which does not contain carbon monoxide and carbon dioxide and has high hydrogen production efficiency.

SOLUTION: A hydrogen fuel supply system for a fuel cell comprises a hydrogenated aromatic compound material storage tank, where hydrogenated aromatic compound is in a liquid condition at normal temperature, means for supplying liquid hydrogenated aromatic compound to a dehydrogenation catalysis reaction apparatus equipped with a heater and a dehydrogenation catalyst, and means for supplying hydrogen isolated by a hydrogen isolation equipment to the fuel cell comprising the hydrogen isolation equipment for isolating hydrogen that is generated by the catalysis reaction apparatus, a cooling equipment for cooling dehydrogenated products of hydrogenated aromatic compound, and a dehydrogenated products storage tank.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-110437  
(P2001-110437A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/22		C 0 1 B 3/22	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-290244

(22)出願日 平成11年10月12日(1999.10.12)

(71)出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(71)出願人 597039939

市川 勝

北海道札幌市西区八軒3条西4丁目4-22  
-22

(72)発明者 市川 勝

北海道札幌市西区八軒三条西4丁目4-22  
-22

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

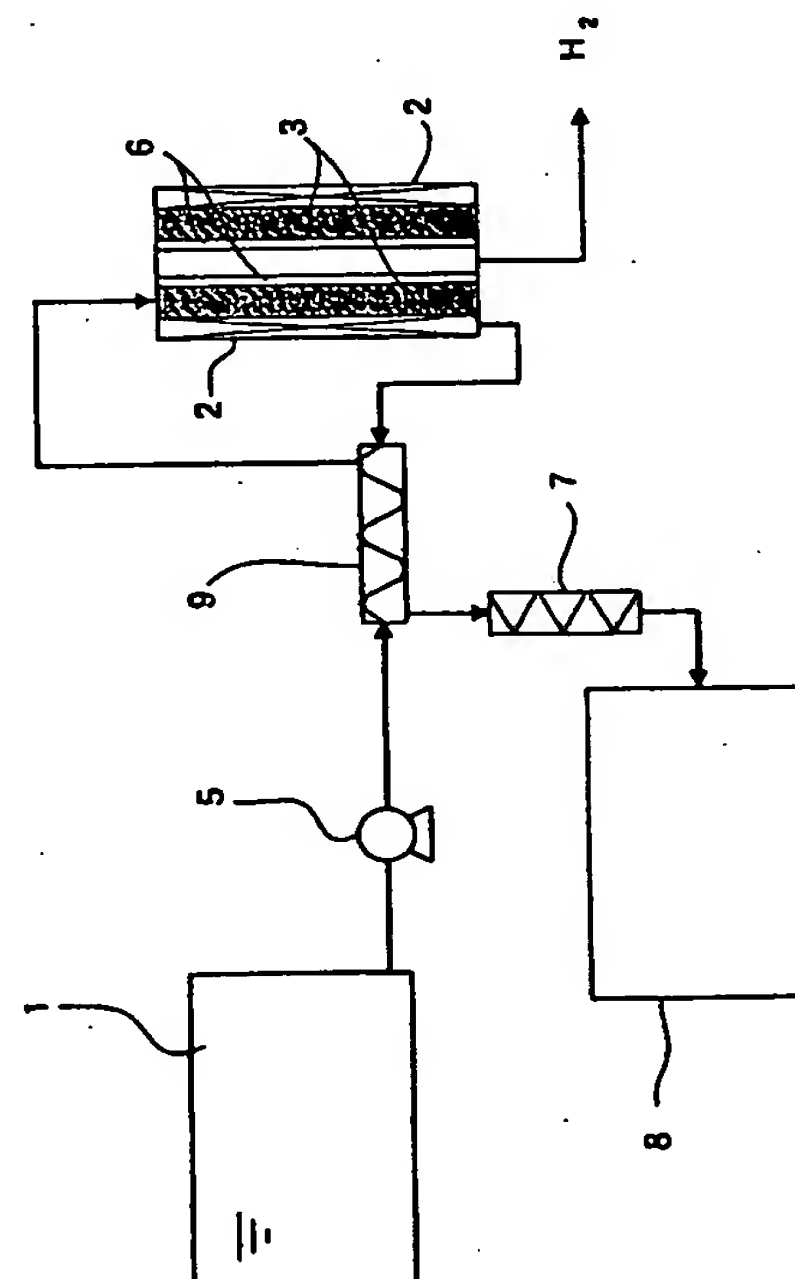
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用水素燃料供給システム

(57)【要約】

【課題】水素製造効率が高く、しかもCO、CO<sub>2</sub>を含まない液体水素化芳香族化合物を原料とする燃料電池用水素燃料供給システム及び供給方法を提供する。

【解決手段】常温で液体の水素化芳香族化合物原料貯蔵タンク、該液体水素化芳香族化合物を加熱器及び脱水素触媒を備えた脱水素触媒反応装置に供給する手段、触媒反応装置で得られる水素を分離する水素分離装置及び水素化芳香族化合物の脱水素生成物の冷却器及び脱水素生成物貯蔵タンクを備え、前記水素分離装置により分離された水素を燃料電池に供給する手段を備えた燃料電池用水素燃料供給システム



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で液体の水素化芳香族化合物原料貯蔵タンク、該液体水素化芳香族化合物を加熱器及び脱水素触媒を備えた脱水素触媒反応装置に供給する手段、触媒反応装置で生成した水素を分離する水素分離装置及び水素化芳香族化合物の脱水素生成物の冷却器及び脱水素生成物貯蔵タンクを備え、前記水素分離装置により分離された水素を燃料電池に供給する手段を備えた燃料電池用水素燃料供給システム。

【請求項2】 常温で液体の水素化芳香族化合物及び／又は芳香族化合物の貯蔵タンク、水素化芳香族化合物及び／又は芳香族化合物を触媒反応部及び冷却凝縮部を備えた脱水素触媒反応装置に供給する手段、脱水素触媒反応装置で生成した水素を分離する水素分離装置、及び脱水素生成物を前記貯蔵タンクに導く手段を備え、前記水素分離装置により分離された水素を燃料電池に供給する手段を備えた燃料電池用水素燃料供給システム。

【請求項3】 前記液体水素化芳香族化合物原料が、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどの単環式化合物またはデカリン、メチルデカリンなどの2環式化合物、または、テトラデカヒドロアントラセンなどの3環式化合物である請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項4】 燃料電池への水素の供給圧力が0.1~3kgf/cm<sup>2</sup>である請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項5】 前記脱水素触媒が活性成分として白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、レニウム、バナジウム、タングステン、モリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、触媒担体として、活性炭、ゼオライト、チタニア(TiO<sub>2</sub>)、カーボンナノチューブ、モレキュラシーブカーボン、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、メソ細孔シリカ多孔質材料(FSM16, MCM41 など)、アルミナ及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項6】 前記水素分離装置がAg-Pd膜、ゼオライト膜または多孔質シリカガラス膜である請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項7】 前記貯蔵タンクと前記脱水素触媒反応装置の間に熱交換器を設け、脱水素生成物を該熱交換器に通すことにより水素化芳香族化合物原料と脱水素生成物の熱交換を行う請求項1に記載のシステム。

【請求項8】 前記脱水素触媒反応装置への水素の供給を可能にするバルブを更に設け、該バルブから水素を供給することにより、脱水素の逆反応が進行し、貯蔵タンク内の芳香族化合物を水素化芳香族化合物に変換可能とした請求項2に記載のシステム。

【請求項9】 活性成分担持触媒において金属担持率が0.1~50%重量比であり、好ましくは0.5~10%重量比であ

る請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項10】 活性成分が白金触媒であり、添加活性成分Mの添加量がM/Pt原子比において0.1~10であり、好ましくは2~8である請求項1又は2に記載のシステム。

【請求項11】 脱水素触媒反応の反応温度として50~350℃好ましくは80~250℃、反応圧力として0.1~10気圧、好ましくは1~5気圧である請求項1又は2に記載のシステム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用水素燃料供給システムに関する。

【0002】 また、本発明は自動車及び住宅用分散型燃料電池に適した水素吸蔵、供給システムに使用する単一連続型反応容器として用いられるベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの単環芳香族化合物、ナフタレン、メチルナフタレンなどの2環芳香族化合物及びアントラセンなどの3環芳香族化合物を水素添加し、水素吸蔵する際あるいは水素化物であるシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの単環水素化芳香族化合物、テトラリン、デカリン、メチルデカリンなどの2環水素化芳香族化合物、テトラデカヒドロアントラセン、テトラデカヒドロメチルアントラセンなどの3環水素化芳香族化合物を脱水素し、水素供給する際に使用する水素化及び脱水素システムに関する。

## 【0003】

【従来の技術】 自動車並びに家庭用の燃料電池の水素燃料は、従来、圧縮水素、液体水素や水素ガス吸蔵材（合金、カーボンナノチューブ等）また、メタノールや炭化水素の水蒸気改質法により供給している。

【0004】 しかしながら、圧縮水素、液体水素や水素ガス吸蔵材による水素供給は、大型な吸蔵装置が必要で、全体が極めて重くなる。また、充填時間が長くなるなどの課題がある。一方、メタノールなどの水蒸気改質法を利用する場合には改質触媒の耐久性に大きな課題がある。さらに、水蒸気改質法を利用する場合にはCOやCO<sub>2</sub>が含まれるため、CO変成装置やCO<sub>2</sub>分離装置などが必要であり、燃料電池装置が大型化する。

【0005】 ベンゼンやナフタレンは水素化处理してシクロヘキサンとした後、酸化して樹脂原料として用いられ、またナフタレンは水素添加して各種塗料や溶剤として使用されるなど各種芳香族化合物はそのままでも用途は多いが水素添加して有効利用されることが多い。また水素添加した水素化芳香族化合物であるシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン或いはテトラリン、デカリン、メチルデカリンなどは脱水素反応により水素を発生し、相当する単環式又は2環式芳香族化合物に変換し、各種塗料や溶剤としてまた医薬、農薬、化成品の原料として用いられることが多い。

芳香族化合物の水素化反応およびその相当する水素化芳香族化合物の脱水素反応は、通常触媒を用いて行われるが、従来から種々の物質が触媒として利用されており、ニッケル、白金、パラジウム、銅、クロム、ロジウム、ルテニウムなどの単一金属または2種以上の金属或いは金属酸化物、硫化物が単独或いは混合物として使用されている。これら金属はラネーニッケルや金属微粒子のように単独でも用いられるが表面積の大きな担体に担持させて用いることが多い。担体としてはシリカ、アルミナ、活性炭、ゼオライトなどが用いられる。イオン交換法や含浸担持法などにより、金属を高分散状態で、これを水素ガスやヒドラジンなどの還元剤を用いて還元すると高活性な芳香族化合物水素化及び脱水素触媒が得られる。

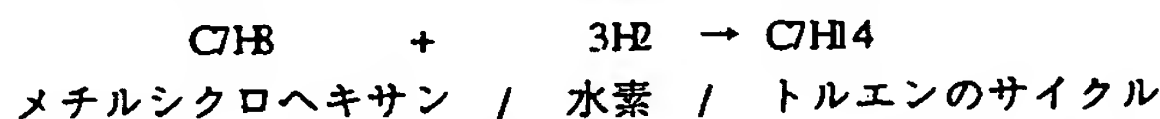
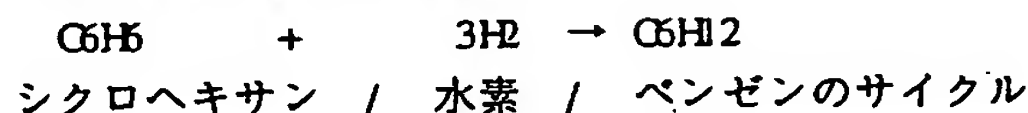
#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の水素製造方法及び水素製造装置はこうした問題を解決し、常温で液体の芳香族化合物を水素吸蔵材として利用し、水素化芳香族化合物が高活性な脱水素触媒上で脱水素反応により、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_7\text{H}_8$ を含まない高純度水素を発生するコンパクトな脱水素反応装置によって燃料電池用水素を製造・供給するシステムを提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、常温で液体の水素化芳香族化合物原料貯蔵タンク、該液体水素化芳香族化合物を加熱器及び脱水素触媒を備えた脱水素触媒反応装置に供給する手段、触媒反応装置で得られる水素を分離する水素分離装置及び水素化芳香族化合物の脱水素生成物の冷却器及び脱水素生成物貯蔵タンクを備え、前記水素分離装置により分離された水素を燃料電池に供給する手段を備えた燃料電池用水素燃料供給システム（以下、第1発明という）に関する。

【0008】また、本発明は、常温で液体の水素化芳香族化合物及び／又は芳香族化合物の貯蔵タンク、触媒反応部及び冷却凝縮部を備えた脱水素触媒反応装置、脱水素触媒反応装置で生成した水素を分離する水素分離装



#### 3. 燃料電池システムのコンパクト化ができる

液体水素化芳香族化合物原料としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどの単環式化合物またはデカリン、メチルデカリンなどの2環式化合物、または、テトラデカヒドロアントラセンなどの3環式化合物が挙げられ、好ましくはシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンである。

【0015】燃料電池への水素の供給圧力は、好ましくは0.1~3kgf/cm<sup>2</sup>である。

置、及び脱水素生成物を前記貯蔵タンクに導く手段備え、前記水素分離装置により分離された水素を燃料電池に供給する手段を備えた燃料電池用水素燃料供給システム（以下、第2発明という）に関する。

【0009】本発明のシステムは、自動車用及び家庭用のいずれにも使用することができる。

#### 【0010】

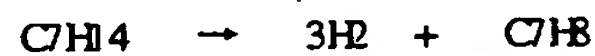
【発明の実施の形態】第1発明及び第2発明について本発明の特徴を以下に示す。

#### 1. 高純度水素を効率よく製造、供給することができる。

【0011】燃料電池では電極触媒に用いられる白金が、燃料電池に供給される水素（燃料水素）中に含まれる $\text{CO}$ で被毒されるという問題があった。特に固体高分子型の燃料電池では、10ppm程度の $\text{CO}$ で被毒される。本発明の燃料電池水素製造システム及び水素供給システムでは、固体高分子型の燃料電池を用いても、液体水素化芳香族化合物の脱水素反応であるため、水素のみを生成し、且つ水素のみを選択的に透過させる水素分離装置を備えるため、高純度の水素が燃料電池に供給されることにより、電極触媒の被毒問題を回避することができる。

【0012】なお、燃料電池としては、固体高分子型燃料電池が好ましい。2. シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどの単環式化合物またはデカリン、メチルデカリンなどの2環式化合物、または、テトラデカヒドロアントラセンなどの3環式化合物のような液体水素化芳香族化合物原料の脱水素により燃料電池水素燃料を供給するシステムを提供する。液体水素化芳香族化合物原料がシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの例を以下に示す。

#### 【0013】



液体水素化芳香族化合物原料（例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン）のリサイクル使用ができる。

#### 【0014】

【0016】前記脱水素触媒が活性成分は、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、レニウム、バナジウム、タングステン、モリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。触媒担体としては、活性炭、ゼオライト、チタニア（ $\text{TiO}_2$ ）、カーボンナノチューブ、モレキュラシーブカーボン、ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）、メソ細孔シリカ多孔質材料（FSM16, MCM41など）、アルミナ及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。

【0017】水素分離装置としては、PdまたはPdとAgと



の合金膜 (Ag-Pd膜)、ゼオライト膜または多孔質シリカガラス膜などの水素分離膜を好ましく使用できる。

【0018】活性成分担持触媒において金属担持率が0.1~50%重量比であり、好ましくは0.5~10%重量比である。

【0019】活性成分が白金触媒であり、添加活性成分Mの添加量がM/Pt原子比において0.1~10であり、好ましくは2~8であるのがより好ましい。

【0020】触媒活性成分の出発原料としては、特に限定されないが、金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、アセチルアセトナート塩、カルボニル錯体またはシクロペンタニル錯体であるのが特に好ましい。

【0021】脱水素触媒反応の反応温度としては、特に限定されないが、50~350℃好ましくは80~250℃、反応圧力として0.1~10気圧、好ましくは1~5気圧であるのがよい。

【0022】触媒調製法として一般的に金属塩の水溶液、アルコール溶液或いは金属カルボニル錯体及びシクロペンタニル錯体などの有機溶媒例えばシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどからの担体へ浸漬以外に、不活性ガス (窒素、アルゴン、ヘリウムなど) 下で加熱、混合、CVD (化学蒸着法) により行われるが特に限定されるものでない。

#### 第1発明について

本システムは燃料電池自動車や家庭発電用燃料電池に適用するにあたり、作動温度が低く、小型軽量である固体高分子型の燃料電池が好ましい。

【0023】貯蔵タンクと脱水素触媒反応装置の間に熱交換器を設け、脱水素生成物を該熱交換器に通すことにより水素化芳香族化合物原料と脱水素生成物の熱交換を行うのが好ましい。

【0024】図1に例示されるように、本第1発明のシステムは、常温で液体の水素化芳香族化合物原料貯蔵タンク1、該液体水素化芳香族化合物を加熱器2及び脱水素触媒3を備えた脱水素触媒反応装置4に供給する手段 (ポンプ) 5、触媒反応装置で得られる水素を分離する水素分離装置6及び水素化芳香族化合物の脱水素生成物の冷却器7及び脱水素生成物貯蔵タンク8を備え、好ましくは前記貯蔵タンクと前記脱水素触媒反応装置の間に熱交換器9を設け、脱水素生成物を該熱交換器に通すことにより水素化芳香族化合物原料と脱水素生成物の熱交換を行う。

【0025】貯蔵タンク1から供給される水素化芳香族化合物原料は、熱交換器において暖められ、脱水素触媒反応装置4に送られる。脱水素触媒反応装置4は加熱器2により50℃から300℃程度、好ましくは80℃から250℃程度に加熱されている。水素化芳香族化合物は該触媒装置4の脱水素触媒により脱水素され、芳香族化合物に変換される。該脱水素反応により生成した水素

は、水素分離装置6を通して燃料電池に供給される。一方、脱水素反応生成物である芳香族化合物は、熱交換器9、冷却器7を通して脱水素生成物貯蔵タンク8に送られる。

#### 第2発明について

本発明は金属触媒を用いて図2に示された連続型単一反応容器内の多孔質材からなる触媒反応部Aに充填し、水素化芳香族化合物を含む単一の貯蔵タンクBを加熱器Jにより所定温度に加熱することにより、水素化芳香族化合物の沸点温度付近において蒸発し、加温蒸気は水素化芳香族化合物及び/又は芳香族化合物を加熱器及び脱水素触媒を備えた脱水素触媒反応装置Dに供給する手段である側面パイプEを通じて脱水素触媒反応装置Dに導入される。冷却凝縮部C (例えば10℃) において芳香族化合物及び/又は水素化芳香族化合物の蒸気が凝縮され、液滴として落下し、触媒反応部Aに滴下し、液膜を形成する。この液膜状態に於ける反応温度 (180℃) において、水素化芳香族化合物は効率的に芳香族化合物に変換され水素を発生する。

【0026】液状態になった芳香族化合物及び/又は水素化芳香族化合物は触媒反応部A内及び多孔質材 (K) 器壁を通過して液相を形成する。触媒反応部の触媒層と同じ位置 (高さ) に接続された、脱水素生成物を前記貯蔵タンクに導く手段としての側面パイプFを通じて、液相芳香族化合物及び/又は水素化芳香族化合物はサイフォンの原理により単一の貯蔵タンクBに流れ込み、常に触媒層と同じ位置 (高さ) を維持して芳香族化合物及び/又は水素化芳香族化合物の液面を形成し、触媒反応部に好ましい液膜が確保される。

【0027】冷却凝縮部Cの前後において気液分離が実現され、質量において軽くまた拡散運動の大きな水素ガスのみが上部パイプ水素分離装置Gを通じて出口バルブHを開くことにより高純度水素が分離精製されて、これにより住宅用及び自動車用燃料電池に効率よく水素が供給される。水素の貯蔵の際には、例えば住宅ないし自動車の外側部に取りつけられた半導体パネル板 (アモルファスシリコン剤) を用いて太陽光の照射により発電した電力を制御して水の電気分解槽で発生した水素を導入するようにすることもできる。バルブHを閉じて、バルブIを開くことにより、高純度の水素ガスが触媒反応装置D内に導入される。所定温度に加熱された触媒反応部Aに充填した担持金属触媒により芳香族化合物は、効率的に水素化芳香族化合物に変換され、これにより水素の貯蔵がなされる。ベンゼンと変換されたシクロヘキサンの混合液は、側面パイプFのサイフォン効果により液膜状態を保持しつつ、貯蔵タンクBに回収され、貯蔵タンクBの芳香族化合物ないし水素化芳香族化合物は蒸発し、側面パイプFを通じて反応容器Dに導入される。冷却凝縮部Cにより冷却し凝縮され、芳香族化合物ないし水素化芳香族化合物は触媒反応部Aに入った触媒上に滴下

し、再び水素化反応が進行し、さらに水素化反応の転化率が向上する。これに芳香族化合物と水素化芳香族化合物の水素化反応および脱水素反応を連続して単一反応容器において実現され、水素の貯蔵・供給システムを提供することができる。

【0028】脱水素触媒反応装置への水素の供給を可能にするバルブを設けると、該バルブから水素を供給することにより、脱水素の逆反応が進行し、貯蔵タンク内の芳香族化合物を水素化芳香族化合物に変換可能となるので好ましい。

【0029】本システムは燃料電池自動車や家庭発電用燃料電池に適用するにあたり、作動温度が低く、小型軽量である固体高分子型の燃料電池が好ましい。

【0030】本発明者等は、上記発明の連続式単一反応容器を用いて、芳香族化合物の水素化および脱水素反応を利用した水素貯蔵および供給システムの効率的操作の最適化と触媒性能の改良を検討し、また連続型水素化・脱水素反応条件の探索を行った。

【0031】まず、触媒反応部Aの多孔質材からなる筒状容器Kの直径、高さおよび形状に制限されることはないが、多孔質（フィルター）材料の材質は、シリカ、アルミナ、活性炭繊維状など耐熱性と触媒層における芳香族化合物と水素化芳香族化合物の液膜形成が実現されるように外筒部との液の出入り、拡散等が最適化されることが好ましいことがわかった。

【0032】側面パイプEは、蒸気化に十分な加温、保温することが好ましい。側面パイプFは、比較的低温で芳香族化合物および水素化芳香族化合物の液柱が実現されるべく、設定されることが好ましい。冷却凝縮部Cは基本的には脱水素触媒反応装置Dの上部器壁を含む構造であるが、らせん状細管、交互冷却パイプ構造等、熱交換器を有するものであり、発生水素との芳香族化合物および水素化芳香族化合物との気液分離を効率的に実現すること、また触媒反応部Aにおける触媒層の液膜状態を維持するために最適温度の冷却水（例えば5～20℃）を調節して実施することが好ましい。

【0033】水素の分離、精製の操作手段は、実質的には冷却凝縮部Cの接触面積、冷却水温度、発生水素温度等の諸因子を考慮することにより可能であるが、さらに、高純度（99.9%）以上の高純度水素の供給が必要の場合には、シリカ分離膜やパラジウム・銀分離膜等従来技術による水素分離装置Gを設置することにより実現される。芳香族化合物および／または水素化芳香族化合物の貯蔵部Bは基本的にはそれらの沸点付近に設定し、比較的には触媒反応部Aより低温に設定されることが一般的であるが、この限りではない。水素貯蔵のプロセスにおける芳香族化合物の水素化反応は一般的には常圧～10気圧で行われることが多いが、この限りではない。

【0034】住宅用及び自動車用の水素貯蔵および供給

の効率を向上させるため触媒として用いられる担持金属触媒の検討を行った。一般的に貴金属触媒、例えば炭素担持白金触媒が芳香族化合物の水素化反応および脱水素反応に有効であるが、最近これにイリジウム、ルテニウム、レニウム、モリブデン、タングステン等の金属塩を添加し水素還元処理を行うと触媒性能が向上すること、また金属材料として担持するカルボニル錯体やアセチルアセトナート塩、シクロペンタジエニル錯体等を同時あるいは逐次的に主触媒金属である炭素担持白金触媒に添加し、加熱分解後水素還元処理を行うことにより、さらに水素貯蔵および水素供給効率が改善されることがわかった。

【0035】

【発明の効果】第1発明のシステムによれば、高純度の水素を容易に燃料電池に供給することができる。

【0036】第2発明の連続型単一反応容器を用いて高性能の金属触媒の存在下芳香族化合物の水素化反応および脱水素反応を効率的に進行せしめることができ、水素の貯蔵および供給を連続的に且つ単一反応容器において実現することが可能であり、これにより自動車および家庭発電用固体燃料電池水素貯蔵・供給システムを長時間良好な状態で維持できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

塩化白金酸3.3gを水溶液を用いてメソ細孔多孔質材（FSM-16、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=300$ 、細孔径27.5Å）、表面積970 $\text{m}^2/\text{g}$ ）30gに浸漬し、110℃で24時間蒸発乾固したあと、320℃で真空排気を2時間行い、5%白金活性成分（1）を調製した。この触媒を用いて、次の要領でシクロヘキサンの脱水素反応を行い、シクロヘキサンの転化率と水素発生速度を測定した。触媒を触媒反応部Aに充填し、水素気流中300℃にて1時間還元した。

【0038】27mlシクロヘキサンを貯蔵部Bに入れ反応容器内を高純度アルゴンで置換したあと、貯蔵部Bを90℃に加温し、触媒反応部Aを180℃に加温し、また冷却凝縮部Cを10℃に水冷（ポンプ）したところ、20分後から水素生成が開始し、1時間30分後の初期水素生成速度は毎時12.0Lであり、シクロヘキサンのベンゼンへの転化率は25%であった。

【0039】また、シクロヘキサンの代わりにベンゼン27mlを貯蔵部Bに入れ、触媒反応部Aに触媒

（1）、同様に水素気流で300℃2時間還元後、反応温度200℃、1気圧水素下、ベンゼンの水素化反応を行った。反応生成物は、シクロヘキサンのみであった。またベンゼン初期転化率18%、5時間後52%であった。

比較例1

反応容器として、従来型固定床気相流通式反応装置（内径1.8cmのSUS製反応器に触媒Aを充填）を用いて、シクロヘキサン蒸気圧（90℃）を流通して反応温度180℃で行った。SV=1500ml/gcat/水素生成速度は毎時0.8Lでシクロヘキサン転化率は1.6%であった。一部シクロヘキサンの分解物であるメタン、n-ヘキサン、プロパン、エタンが少量検出された。

#### 比較例2

反応容器として従来型静置式オートクレーブ（SUS製箱状容器、容積150ml）に触媒Aを30g充填し、H<sub>2</sub>下250℃還元2hを行った後、シクロヘキサンを導入し、180℃に加熱し反応を行った。懸濁状態で内部攪拌を行いながら180℃で反応生成物の分析を行った。水素の生成速度は0.35mlであり、シクロヘキサンの転化率は0.85%であった。

#### 実施例2

塩化白金酸3.3gの水溶液を用いて活性炭3200m<sup>2</sup>/g、アルカリ処理）に浸漬したあと、空气中110℃で15時間乾燥した。H<sub>2</sub>気流中で350℃で還元し

て5%活性炭担持触媒Bを得た。この触媒BとIr

4 (CO)<sub>12</sub>、Mo (CO)<sub>6</sub>、Ru<sub>3</sub> (CO)<sub>12</sub>、Re<sub>2</sub>

シクロヘキサン脱水素反応での水素生成活性

触媒	M/Pt	水素生成速度 (L/h)	シクロヘキサン 転化率 (%)
Pt/C	0	16.0	20
Pt-Ir/C	5	46.4	58
Pt-Re/C	3	22.4	28
Pt-Mo/C	4	28.0	35
Pt-W/C	5	36.0	45
Pt-Ru/C	8	20.0	25

【0041】

【表2】

デカリン脱水素反応での水素生成活性

触媒	M/Pt	水素生成速度 (L/h)	シクロヘキサン 転化率 (%)
Pt/C	0	3.8	18
Pt-Re/C	3	4.6	22
Pt-Ru/C	8	4.2	20
Pt-W/C	5	5.7	27
Pt-Ir/C	4	7.7	36

【図面の簡単な説明】

【図1】第1発明の装置の概略図である。

【図2】第2発明の装置の概略図である。

【符号の説明】

(CO)<sub>10</sub>を各Pt/M=2~1 (M=Ir、MoRu、Re)に調節してアルゴン気流中混合し、室温から180℃~200℃に加熱したあと、シクロヘキサンの脱水素反応を行った。反応条件および反応特性は実施例1を同様で行った。反応生成物はベンゼンのみであった。初期水素生成速度はおよび2時間後のシクロヘキサンへの転化率を表1に示した。生成物の分析は、ガスクロ法によりporapak Pを用いてFIDガスクロ（島津8A）により定性・定量分析を行った。

#### 実施例3

実施例1において得られた触媒Aをそれぞれ水素気流中350℃2時間水素還元後実施例2と同じ反応条件と操作法でベンゼンの水素化反応を行った。生成物はシクロヘキサンのみである。

#### 実施例4

実施例2で調製した触媒B2.5gを用いてデカリン10mlを用いて反応温度（反応部A温度210℃）および貯蔵部B温度215℃、凝縮部10℃冷却において行った。水素生成速度とデカリン転化率を表2に示した。

【0040】

【表1】

1 水素化芳香族化合物原料貯蔵タンク

2 加熱器

3 脱水素触媒

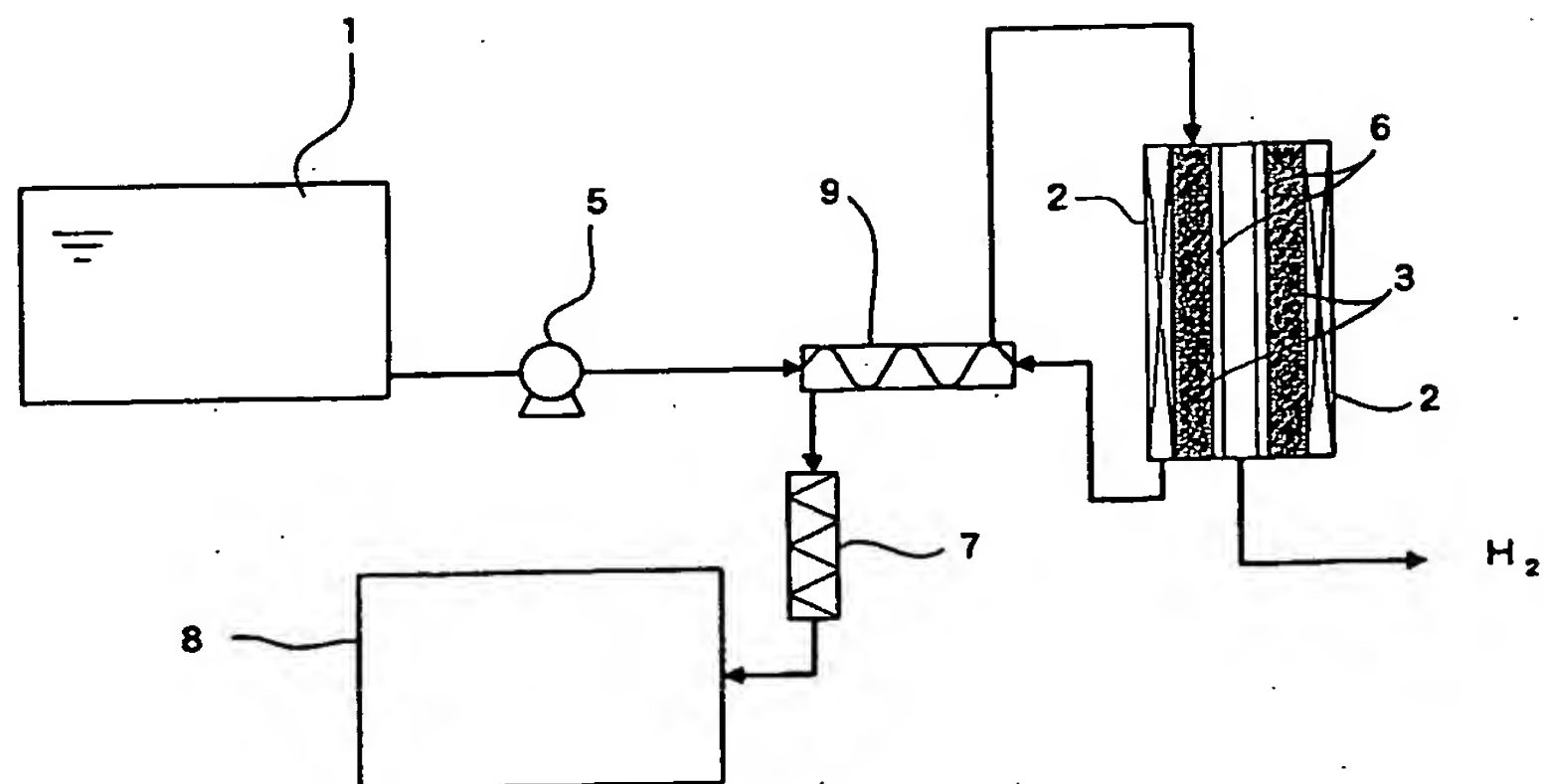
4 脱水素触媒反応装置



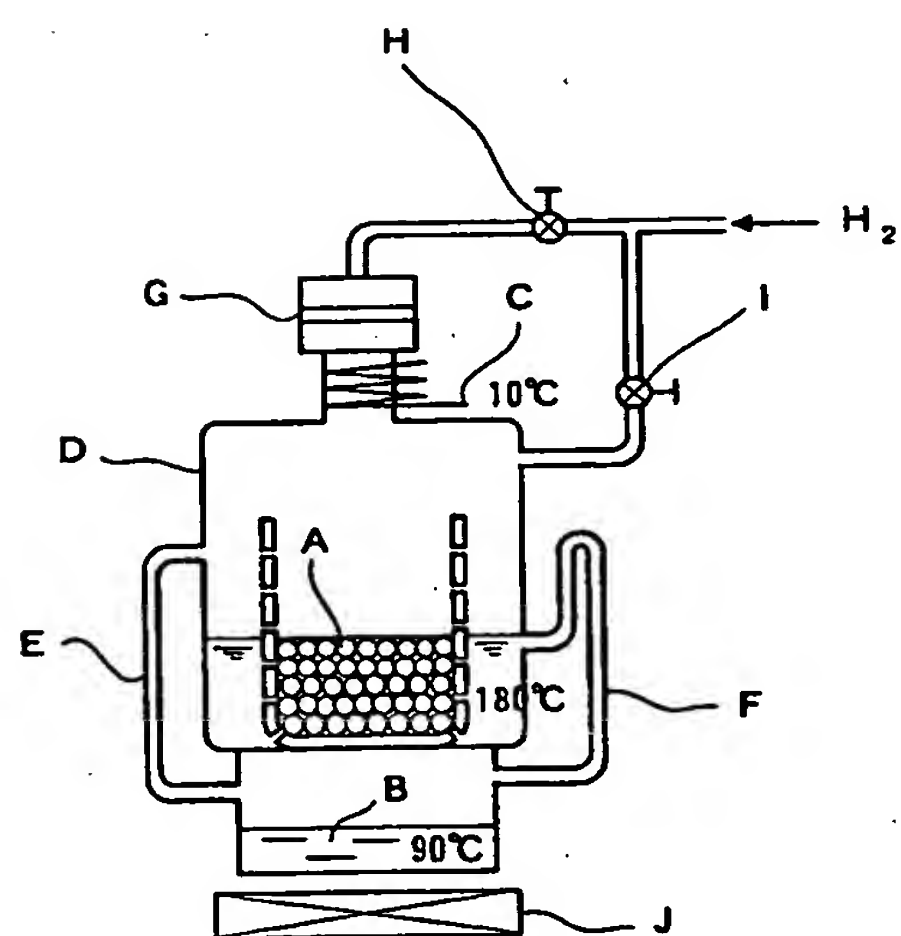
- 5 液体水素化芳香族化合物の供給手段（ポンプ）  
 6 水素分離装置  
 7 冷却器  
 8 脱水素生成物貯蔵タンク  
 9 熱交換器  
 A 触媒反応部  
 B 水素化芳香族化合物及び／又は芳香族化合物の貯蔵タンク  
 C 冷却凝縮部

- D 脱水素触媒反応装置  
 E 側面パイプ  
 F 側面パイプ  
 G 水素分離装置  
 H 出口バルブ  
 I バルブ  
 J 加熱器  
 K 多孔質材容器

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 張 華民  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内  
(72)発明者 森川 茂  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内

(72)発明者 福岡 淳  
北海道札幌市西区宮の沢三条3丁目12-1  
-301  
Fターム(参考) 4C040 DA03 DC02 DC03  
5H026 AA06  
5H027 AA06 BA01 BA16 MA01